

Japanese Patent Application Publication (JP-B) No.6-55546

Publication Date: June 27, 1994

Application No.: 60-240883

Application Date: October 28, 1985

TITLE: THERMAL RECORDING MATERIAL

Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

Abstract:

PURPOSE: To enhance preservability before a thermal recording and developed color density upon the thermal recording and secure photo-fixation after the thermal recording, by incorporating a specified sulfonamide compound in a recording layer, in a thermal recording material provided with the recording layer, which comprises a diazo compound and a coupling component, on a support by coating.

CONSTITUTION: At least one arylsulfonamide compound in which the aryl portion is substituted by an alkyl or alkoxy is incorporated in a recording layer. A preferably compound of the arylsulfonamide compound is a compound of the general formula (I), wherein R is preferably an alkyl having 2-12 carbon atoms or an alkoxy having 1-5 carbon atoms. Examples of the arylsulfonamide compound include p-ethylbenzenesulfone amide, p-methoxybenzenesulfone amide, p-ethoxybenzenesulfone amide, and p-isopropylbenzenesulfone amide.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-55546

(24) (44)公告日 平成 6 年(1994) 7 月27 日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26		6956-2H	B 4 1 M 5/ 18	1 0 1 S

発明の数 1 (全 14 頁)

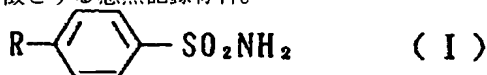
(21)出願番号	特願昭60-240883	(71)出願人	999999999 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	昭和60年(1985)10月28日	(72)発明者	市川 紀美雄 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内
(65)公開番号	特開昭62-99189	(72)発明者	里村 正人 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
(43)公開日	昭和62年(1987) 5 月 8 日	(72)発明者	龍田 純隆 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内
		審査官	深津 弘

(54)【発明の名称】 感熱記録材料

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上にジアゾ化合物及びカップリング成分を含有する記録層を塗設した感熱記録材料において、下記一般式 (I) で表わされるアリアルスルホンアミド化合物を少なくとも一種以上該記録層中に含むことを特徴とする感熱記録材料。



上式において、Rは炭素数 2 ～ 12 のアルキル基または炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基を表わす。

【発明の詳細な説明】

「産業上の利用分野」

本発明は感熱記録材料に関するものであり、特に定着可能なジアゾ系感熱記録材料に関するものである。更に詳

2

しくは、熱記録前の保存性が優れ、しかも熱記録時の発色濃度が高く、熱記録後光定着が可能な感熱記録材料に関するものである。

「従来の技術」

感熱記録方法に用いられる記録材料として通常ロイコ発色型感熱記録材料が用いられている。しかしながら、この感熱記録材料は記録後の過酷な取り扱いや加熱あるいは溶剤類の付着により予期しない所に発色し、記録画像を汚してしまう欠点を持っている。このような欠点のない感熱記録材料として、近年ジアゾ発色型感熱記録材料の研究が活発に行われている。例えば特開昭 57-123086 号、画像電子学会誌、11、290 (1982) 等に開示されているが、ジアゾ化合物、カップリング成分及び塩基性成分 (熱によつて塩基性となる物質もふくむ) を用いた記録材料に熱記録し、そのあと光照射

を行つて未反応のジアゾ化合物を分解して発色を停止させるものである。確かに、この方法によれば記録不要な部分の発色を停止（以下、定着と呼ぶ）させる事が出来る。しかしこの記録材料も保存中にプレカツプリングが徐々に進み、好ましくない着色（カブリ）が発生することがある。このために発色成分の内いずれか 1 種を不連続粒子（固体分散）の形で存在させることにより、成分間の接触を防ぎ、プレカツプリングを防止することが行われているが、記録材料の保存性（以下、生保存性と呼ぶ）がまだ充分でないうえ熱発色性が低下するという欠点がある。他の対策として成分間の接触を最小にするために、ジアゾ化合物とカツプリング成分とを別層として分離することが知られている（例えば前記の、特開昭 57-123086 号に記載）。この方法は生保存性は良好に改善されるものの熱発色性の低下が大きく、パルス巾の短い高速記録には応答できず実用的ではない。更に生保存性と熱発色性の両方を満足させる方法としてカツプリング成分及び塩基性物質のいずれかを非極性ワックス状物質（特開昭 57-44141 号、特開昭 57-142636 号）や、疎水性高分子物質（特開昭 57-192944 号）でカプセル化することにより他の成分と隔離することが知られている。しかしこれらのカプセル化方法は、ワックスあるいは高分子物質をそれらの溶媒で溶解し、それらの溶液中に発色成分を溶解するかあるいは分散してカプセルを形成するものであつて芯物質の回りを殻でおおつた通常のカプセルの概念とは異なる。そのために発色成分を溶解して形成した場合は、発色成分がカプセルの芯物質とならずにカプセル化物質と均一に混合し、カプセルの壁界面で保存中にプレカツプリングが徐々に進行して生保存性が充分満足されない。また発色成分を分散して形成した場合は、カプセルの壁が熱融解しないと発色反応を生じないので熱発色性が低下する。更にカプセルを形成した後ワックスあるいは高分子物質を溶解するのに用いた溶媒を除去しなければならないという製造上の問題があり充分満足されるものではない。

そこで、これらの問題を解決するために発色反応にかかわる成分のうちの少なくとも 1 種を芯物質に含有し、この芯物質の周囲に重合によつて壁を形成してマイクロカプセル化する方法（特願昭 58-65043 明細書）によつて優れた感熱記録材料を見いだした。

「発明が解決しようとする問題点」

ところが、このマイクロカプセル化の方法による感熱記録材料においても、熱記録後の長期保存により、画像記録部分の光学濃度が見かけ上低下する場合があります、更に改善が望まれた。

「発明の目的」

そこで、本発明の第 1 の目的は、生保存性が優れ、かつ熱発色性が高くかつ熱記録後の長期保存による、記録画像濃度の低下が少ない感熱記録材料を提供することにあ

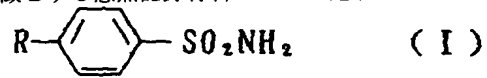
る。

本発明の第 2 の目的は、熱記録後未反応のジアゾ化合物を光分解して、定着することができる感熱記録材料を提供することにある。

本発明の第 3 の目的は、製造適性の優れた感熱記録材料を提供することにある。

「問題点を解決するための手段」

本発明の目的は支持体上にジアゾ化合物及びカツプリング成分を含有する記録層を塗設した感熱記録材料において、下記一般式（I）で表わされるアリールスルホンアミド化合物を少なくとも一種以上該記録層中に含むことを特徴とする感熱記録材料によって達成された。



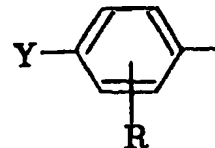
上式において、R は炭素数 2～12 のアルキル基または炭素数 1～5 のアルコキシ基を表わす。なお、該ジアゾ化合物もしくはカツプリング成分のいずれか一方はマイクロカプセル中に含有されていることが好ましい。

本発明のマイクロカプセルは、従来の記録材料に用いられているように熱や圧力によつて破壊してマイクロカプセルの芯に含有されている反応性物質とマイクロカプセル外の反応性物質を接触させて発色反応を生じさせるものではなく、マイクロカプセルの芯及び外に存在する反応性物質を加熱することによつて、主としてマイクロカプセル壁を透過して反応させるものである。

本発明者らは、このようなマイクロカプセルを用いた感熱記録材料を鋭意研究した結果、生保存性が優れ、熱発色性を良好にし、かつ熱記録後の長期保存による記録画像の光学濃度の低下をなくする為に、前記ジアゾ成分及びカツプリング成分の他に層内にスルホンアミド化合物を含ませることが極めて効果的であることを見出した。本発明におけるアリールスルホンアミド化合物の好ましいものの例としては p-エチルベンゼンスルホンアミド、p-メトキシベンゼンスルホンアミド、p-エトキシベンゼンスルホンアミド、p-イソプロピルベンゼンスルホンアミド、などがあげられる。

本発明に用いられるジアゾ化合物は、一般式  $\text{ArN}_2^+\text{X}^-$ （式中、Ar は芳香族部分を表わし、 $\text{N}_2^+$  はジアゾニウム基を表わし、 $\text{X}^-$  は酸アニオンを表わす。）で示されるジアゾニウム塩であり、カツプリング成分とカツプリング反応を起して発色することができるし、また光によつて分解することができる化合物である。

芳香族部分としては、具体的には下記一般式のものが好ましい。



5

式中、Yは水素原子、置換アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基又は、アシルアミノ基を表し、Rは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアミノ基又は、ハロゲン（I，Br，Cl，F）を表す。

Yの置換アミノ基としては、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基等が好ましい。

塩を形成するジアゾニウムの具体例としては、4-ジアゾ-1-ジメチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジエチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジプロピルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-メチルベンジルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジベンジルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-エチルヒドロキシエチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジエチルアミノ-3-メトキ

6

シベンゼン、4-ジアゾ-1-ジメチルアミノ-2-メチルベンゼン、4-ジアゾ-1-ベンゾイルアミノ-2，5-ジエトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノ-2，5-ジエトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノ-2，5-ジブトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-アニリノベンゼン、4-ジアゾ-1-トルイルメルカプト-2，5-ジエトキシベンゼン、4-ジアゾ-1，4-メトキシベンゾイルアミノ-2，5-ジエトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-ピロリジノ-2-エテルベンゼン等が挙げられる。

酸アニオンの具体例としては、 $C_nF_{2n+1}COO^-$ （nは3～9の整数）、 $C_mF_{2m+1}SO_3^-$ （mは2～8の整数）、 $ClF_{2l+1}SO_2)_2CH^-$ （lは1～18の整数）、

20

30

40

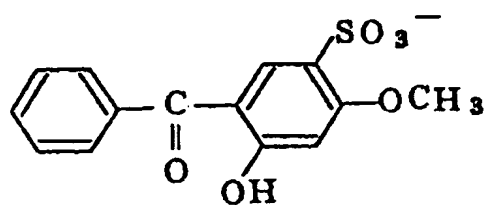
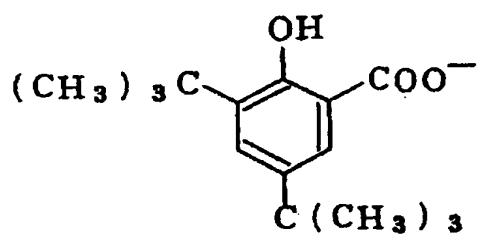
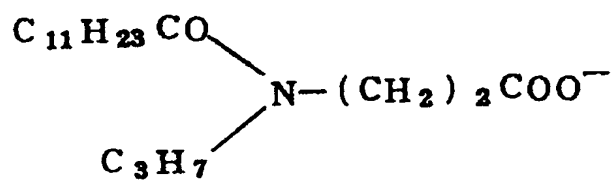
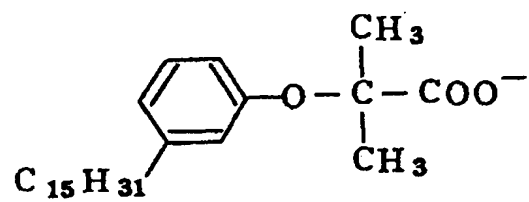
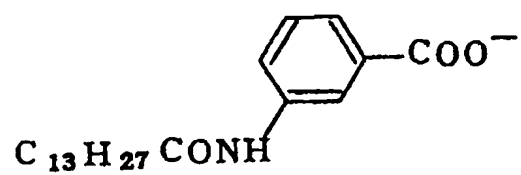
50

(4)

特公平 6-55546

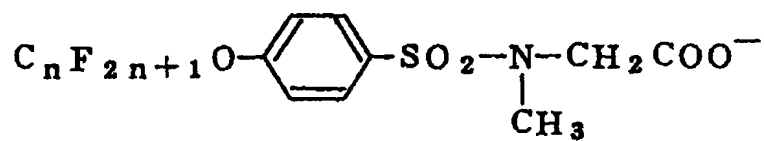
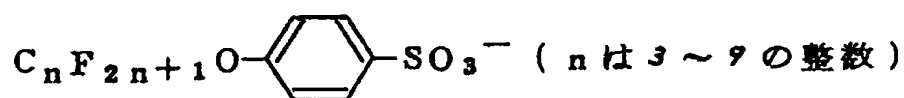
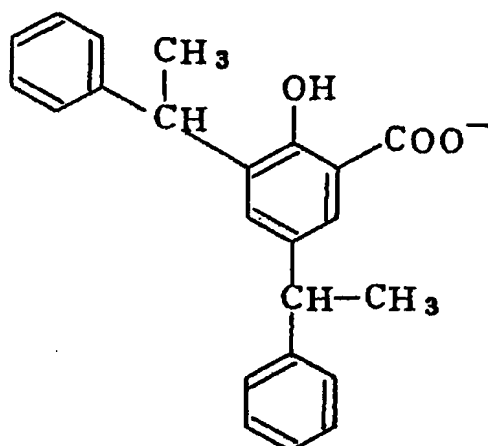
7

8



40

50



( n は 3 ~ 9 の整数 )

$\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  等が挙げられる。

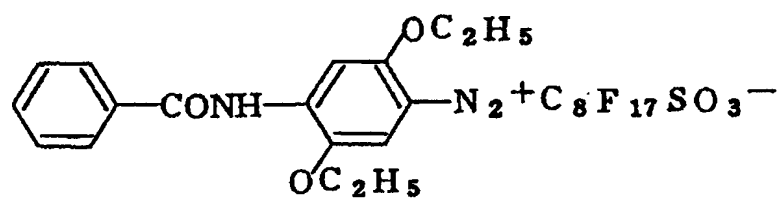
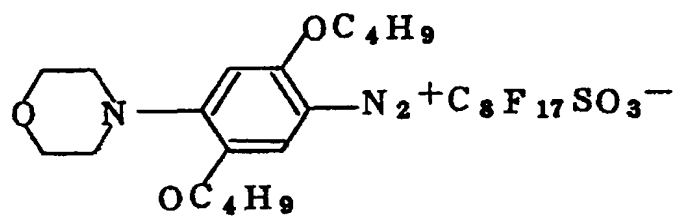
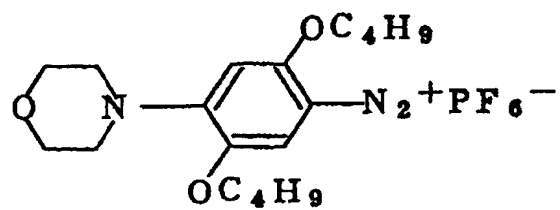
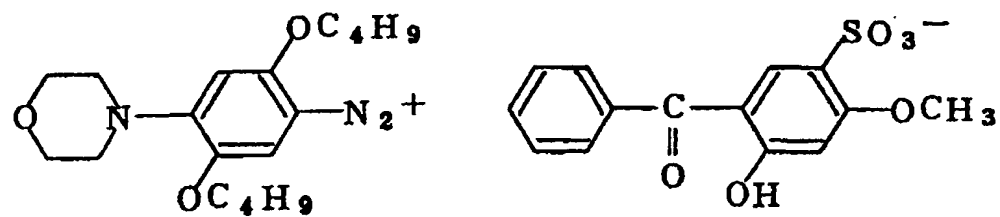
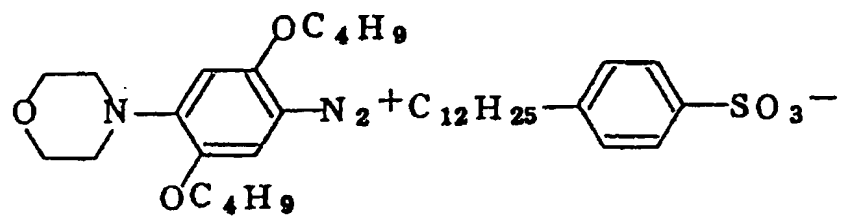
特に酸アニオンとしては、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基を含んだもの、あるいは  $\text{PF}_6^-$  が生保存中におけるカブリの増加が少なく好ま

しい。

ジアゾ化合物（ジアゾニウム塩）の具体例としては、例えば下記の例が挙げられる。

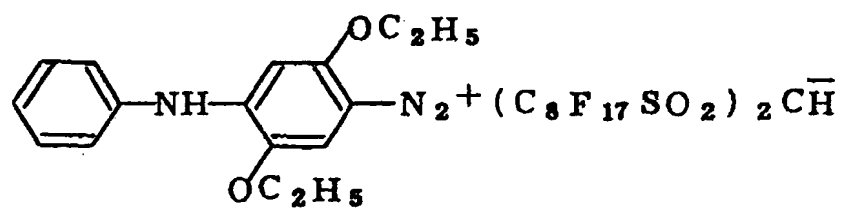
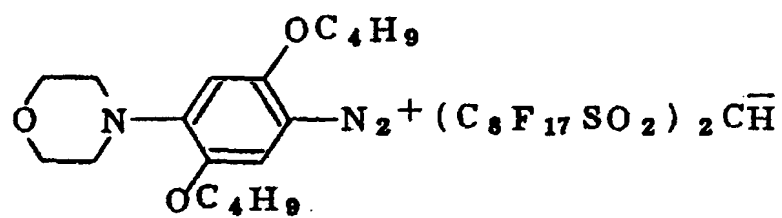
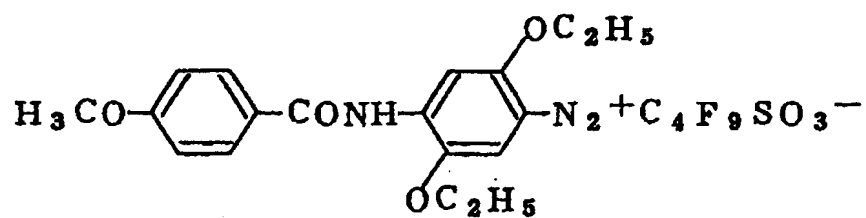
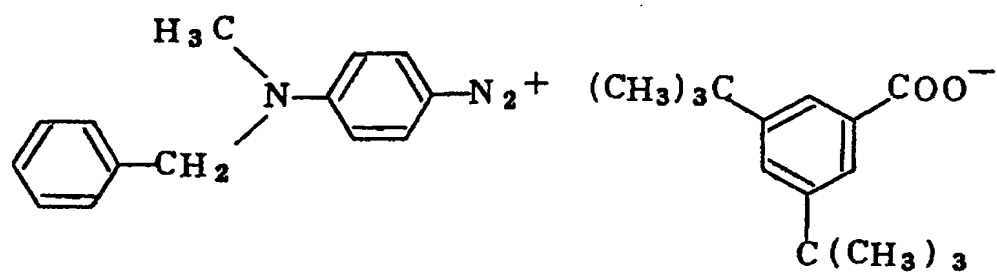
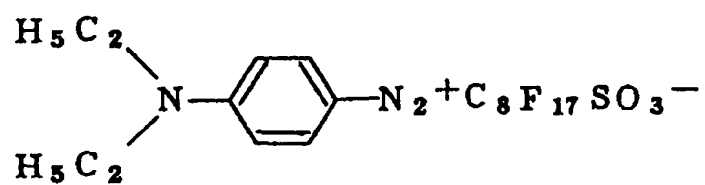
11

12



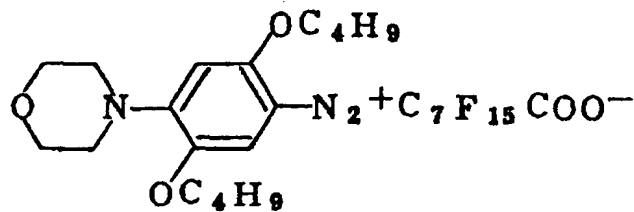
13

14

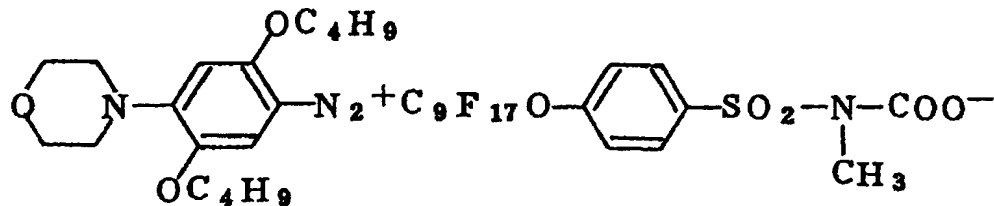
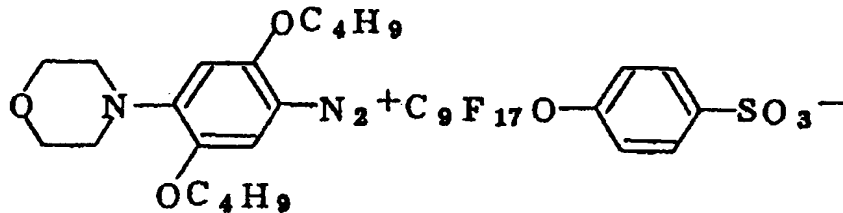




15



16



本発明に用いられるカップリング成分としては塩基性雰囲気でジアゾ化合物（ジアゾニウム塩）とカップリングして色素を形成するものであり、具体例としてはレゾルシン、フロログルシン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシ-6-スルファニルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モノホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸-2'-メチルアニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸エタノールアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸-N-ドデシル-オキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸テトラデシルアミド、アセトアニリド、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2', 4', 6'-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、1-(2', 4', 6'-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-フェニル-3-フェニルアセトアミド-5-ピラゾロン等が挙げられる。更にこれらのカップリング成分を2種以上併用することによって任意の色調の画像を得ることができる。本発明の感熱記録材料には発色を促進するために塩基性物質を添加することが好ましいが、塩基性物質としては、水難溶性ないしは、水不溶性の塩基性物質や加熱によりアルカリを発生する物質が用いられる。

塩基性物質としては、無機及び有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素やチオ尿素及びその誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルホリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォルムアジン類、ビリジン類等の含窒素化合物が挙げられる。これらの具体例としては、例えば酢酸アンモニウム、トリシクロヘキシルアミン、トリベンジルアミン、オクタデシルベンジルアミン、ステアリルアミン、アリル尿素、チオ尿素、メチルチオ尿素、アリルチオ尿素、エチレンチオ尿素、2-ベンジルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾリン、2, 4, 5-トリフルル-2-イミダゾリン、1, 2-ジフェニル-4, 4-ジメチル-2-イミダゾリン、2-フェニル-2-イミダゾリン、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン、1, 2-ジトリルグアニジン、1, 2-ジシクロヘキシルグアニジン、1, 2, 3-トリシクロヘキシルグアニジン、グアニジントリクロロ酢酸塩、N, N'-ジベンジルピペラジン、4, 4'-ジチオモルホリン、モルホリニウムトリクロロ酢酸塩、2-アミノベンゾチアゾール、2-ベンゾイルヒドラジノベンゾチアゾールがある。これらの塩基性物質は、2種以上併用して用いることもできる。本発明は、マイクロカプセルの芯物質に含有する反応性物質を水に不溶性の有機溶媒によつて溶解または分散し、乳化した後その回りにマイクロカプセル壁を重合によつて形成するが、有機溶媒としては180℃以上の沸

点のものが好ましい。具体的には、リン酸エステル、フタル酸エステル、その他のカルボン酸エステル、脂肪酸アミド、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、塩素化パラフィン、アルキル化ナフタレン、ジアリールエタン等が用いられる。具体例としてはリン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジブニル、リン酸トリシクロヘキシル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジラウリル、フタル酸ジシクロヘキシル、オレイン酸ブチル、ジエチレングリコールジベンゾエート、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル、トリメリット酸トリオクチル、クエン酸アセチルトリエチル、マレイン酸オクチル、マレイン酸ジブチル、イソプロピルビフェニル、イソアミルビフェニル、塩素化パラフィン、ジイソプロピルナフタレン、1, 1'-ジトリルエタン、2, 4-ジターシャリアミノフェノール、N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-ターシャリオクチルアニリン等が挙げられる。

これらのうち、フタル酸ジブチル、リン酸トリクレジル、フタル酸ジエチル、マレイン酸ジブチル等のエステル系の溶媒が特に好ましい。

本発明のマイクロカプセルは、反応性物質を含有した芯物質を乳化した後、その油滴の周囲に高分子物質の壁を形成して作られる。高分子物質を形成するリアクタントは油滴の内部及び又は油滴の外部に添加される。高分子物質の具体例としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

高分子物質は2種以上併用することもできる。好ましい高分子物質はポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートであり、更に好ましくはポリウレタン及びポリウレアである。

本発明のマイクロカプセル壁の作り方としては特に油滴内部からのリアクタントの重合によるマイクロカプセル化法を使用する場合、その効果が大きい。即ち、短時間内に、均一な粒径をもち、生保存性にすぐれた記録材料として好ましいカプセルを得ることができる。

この手法および、化合物の具体例については米国特許3, 726, 804号、同3, 796, 669号の明細書に記載されている。

例えばポリウレタンをカプセル壁材として用いる場合には多価イソシアネート及びそれと反応しカプセル壁を形成する第2の物質（たとえばポリオール）をカプセル化すべき油性液体中に混合し水中に乳化分散し次に温度を上昇することより、油滴界面で高分子形成反応を起し

て、マイクロカプセル壁を形成する。このとき油性液体中に低沸点の溶解力の強い補助溶剤を用いることができる。

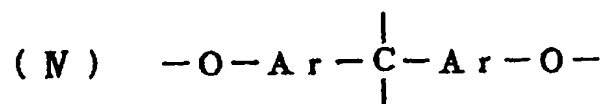
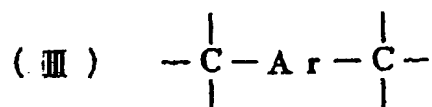
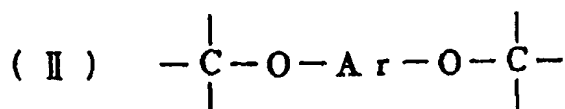
この場合に、用いるポリイソシアネートおよびそれと反応する相手のポリオール、ポリアミンについては米国特許3281383号、同3773695号、同3793268号、特公昭48-40347号、同49-24159号、特開昭48-80191号、同48-84086号に開示されており、それらを使用することもできる。

又、ウレタン化反応を促進するためにすず塩などを併用することもできる。

特に、第1の壁膜形成物質に多価イソシアネートを、第2の壁膜形成物質にポリオールを用いると、生保存性が良く好ましい。又、両者を組合せる事によつて、反応性物質の熱透過性を任意に変える事もできる。

第1の壁膜形成物質である多価イソシアネートとしては、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニルジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、キシリレン-1, 4-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1, 2-ジイソシアネート、ブチレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 4-ジイソシアネート等のジイソシアネート、4, 4', 4"-トリフェニルメタントリイソシアネート、トルエン-2, 4, 6-トリイソシアネートのごときトリイソシアネート、4, 4'-ジメチルジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネートのごときテトライソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、2, 4-トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールの付加物のごときイソシアネートプレポリマーがある。第2の壁膜形成物質であるポリオールとしては、脂肪族、芳香族の多価アルコール、ヒドロキシポリエステル、ヒドロキシポリアルキレンエーテルのごときものがある。好ましいポリオールとしては、2個の水酸基の間に下記(I)、(II)、(III)又は(IV)の基を分子構造中に有する分子量が5000以下のポリヒドロキシ化合物があげられる。

## (I) 炭素数2~8の脂肪族炭化水素基



ここで、(II)、(III)、(IV)のArは置換あるいは、無置換の芳香族部分を表わし、(I)の脂肪族炭化水素基とは、 $-C_nH_{2n}-$ を基本骨格とし、水素基が他の元素と置換されていてもよい。

その具体例をあげると、(I)の例としては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、プロピレングリコール、2, 3-ジヒドロキシブタン、1, 2-ジヒドロキシブタン、1, 3-ジヒドロキシブタン、2, 2-ジメチル-2, 3-プロパンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジヒドロキシシクロヘキサン、ジエチレングリコール、1, 2, 6-トリヒドロキシヘキサン、フェニルエチレングリコール、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、グリセリンなどがあげられる。

(II)の例としては、1, 4-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、レゾルシノールジヒドロキシエチルエーテル等の芳香族多価アルコールとアルキレンオキシドとの縮合生成物があげられる。

(III)の例としては、p-キシリレングリコール、m-キシリレングリコール、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジヒドロキシ-p-ジイソプロピルベンゼン等があげられる。

(IV)の例としては、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2-(p, p'-ジヒドロキシジフェニルメチル)ベンジルアルコール、ビスフェノールAにエチレンオキシドの付加物、ビスフェノールAにプロピレンオキシドの付加物などがあげられる。ポリオールはイソシアネート基1モルに対して、水酸基の割合が0.02~2モルで使用するのが好ましい。

マイクロカプセルを作るときに、水溶性高分子を用いることができるが水溶性高分子は水溶性のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子のいずれでも良い。

アニオン性高分子としては、天然のものでも合成のものでも用いることができ、例えば $-COO^-$ 、 $-S^{\Delta}O^-$ 、 $\nabla$ 基等を有するものが挙げられる。具体的なアニオン性の天然高分子としてはアラビヤゴム、アルギン酸などがあり、半成品としてはカルボキシメチルセルローズ、フタル化ゼラチン、硫酸化デンプン、硫酸化セルロース、リグニンスルホン酸などがある。

又合成品としては無水マレイン酸系(加水分解したものを含む)共重合体、アクリル酸系(メタクリル酸系も含む)重合体及び共重合体、ビニルベンゼンスルホン酸系重合体及び共重合体、カルボキシ変性ポリビニルアルコールなどがある。

ノニオン性高分子としては、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース等がある。

両性の化合物としてはゼラチン等がある。

これらの水溶性高分子は0.01~10wt%の水溶液として用いられる。マイクロカプセルの粒径は20 $\mu$ 以下に調整される。一般に粒径が20 $\mu$ を越えると印字画質が劣りやすい。

特に、サーマルヘッドによる加熱を塗布層側から行う場合には圧力カブリを避けるために8 $\mu$ 以下が好ましい。本発明に用いられる主成分であるジアゾ化合物、カッピング成分及び必要により用いる塩基性物質は、その内のいずれか1種をマイクロカプセルの芯物質として用いるか、あるいは2種を用いるか、あるいは3種を用いることが出来る。2種をマイクロカプセルの芯物質に含有させる場合は、同一のマイクロカプセルでも、別々のマイクロカプセルでも良い。又、3種をマイクロカプセルの芯物質に含有させる場合は、同一のマイクロカプセルに3種を同時に含有させることは出来ないが、色々な組み合わせがある。マイクロカプセルの芯物質に含有されない他の成分は、マイクロカプセルの外の感熱層に用いられる。

本発明のアリールスルホンアミド化合物は、マイクロカプセルの芯にあつても、外にあつても良い。

マイクロカプセルを作るとき、マイクロカプセル化すべき成分を0.2wt%以上含有した乳化液から作ることができる。

本発明に用いられるジアゾ化合物、カップリング成分、及び必要により用いる塩基性物質は、マイクロカプセルの内部に含有されても、あるいはマイクロカプセルの外部の感熱層に含有されても、ジアゾ化合物1重量部に対してカップリング成分は0.1~10重量部、塩基性物質は0.1~20重量部の割合いで使用することが好ましい。またジアゾ化合物は0.05~5.0g/m<sup>2</sup>塗布することが好ましい。

本発明に用いるジアゾ化合物、カップリング成分及び塩基性物質はマイクロカプセル化されないときは、サンドミル等により水溶性高分子と共に固体分散して用いるのがよい。好ましい水溶性高分子としてはマイクロカプセルを作るときに用いられる水溶性高分子が挙げられる。このとき水溶性高分子の濃度は2~30wt%であり、この水溶性高分子溶液に対してジアゾ化合物、カップリング成分、塩基性物質は、それぞれ5~40wt%になるように投入される。

分散された粒子サイズは10μ以下が好ましい。

本発明の感熱記録材料には、熱発色性を向上させる目的でヒドロキシ化合物、カルバミン酸エステル化合物、芳香族メトキシ化合物または有機スルホンアミド化合物を加えることができる。これらの化合物は、カップリング成分あるいは塩基性物質の融点を低下させるか、あるいはマイクロカプセル壁の熱透過性を向上させ、その結果実用濃度が高くなるものと考えられる。

ヒドロキシ化合物の具体例としては、p-tert-ブチルフエノール、p-tert-オクチルフエノール、p-α-キミルフエノール、p-tert-ペンチルフエノール、m-キシレノール、2,5-ジメチルフエノール、2,4,5-トリメチルフエノール、3-メチル-4-イソプロピルフエノール、p-ベンジルフエノール、o-シクロヘキシルフェノール、p-(ジフェニルメチル)フェノール、p-(α,α-ジフェニルエチル)フェノール、o-フェニルフエノール、p-ヒドロキシ安息香酸エチル、p-ヒドロキシ安息香酸クロロピル、p-ヒドロキシ安息香酸ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p-メトキシフェノール、p-ブトキシフェノール、p-ヘプチルオキシフェノール、p-ベンジルオキシフェノール、3-ヒドロキシフタル酸ジメチルバニリン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ドデカン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルペンタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタンバニリン、2-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、2,6-ジメトキシフェノール、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、等のフェノール化合物、2,5-ジメチル-2,

5-ヘキサンジオール、レゾルシノールジ(2-ヒドロキシエチル)エーテル、レゾルシノールモノ(2-ヒドロキシエチル)エーテル、サリチルアルコール、1,4-ジ(ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、p-キシリレンジオール、1-フェニル-1,2-エタンジオール、ジフェニルメタノール、1,1-ジフェニルエタノール、2-メチル-2-フェニル-1,3-プロパンジオール、2,6-ジヒドロキシメチル-p-クレゾールベンジルエーテル、2,6-ジヒドロキシメチル-p-クレゾールベンジルエーテル、3-(o-メトキシフェノキシ)-1,2-プロパンジオール、等のアルコール化合物が挙げられる。カルバミン酸エステル化合物の具体例としては、N-フェニルカルバミン酸エチルエステル、N-フェニルカルバミン酸ベンジルエステル、N-フェニルカルバミン酸フェネチルエステル、カルバミン酸ベンジルエステル、カルバミン酸ブチルエステル、カルバミン酸イソプロピルエステル、等が挙げられる。芳香族メトキシ化合物の具体例としては、2-メトキシ安息香酸、3,5-ジメトキシフェニル酢酸、2-メトキシナフタレン、1,3,5-トリメトキシベンゼン、p-ジメトキシベンゼン、p-ベンジルオキシメトキシベンゼン等が挙げられる。

これらの化合物は、マイクロカプセルの芯物質と共にマイクロカプセルを作るか、あるいは感熱記録材料の塗布液に添加してマイクロカプセルの外に存在させて用いることができるが、芯物質と共にマイクロカプセルを作る方が好ましい。いずれの場合も使用量は、カップリング成分1重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部であるが、所望の発色濃度に調節するために、適宜選べばよい。

本発明の感熱記録材料には、光定着後の地肌部と黄着色を軽減する目的で光重合性組成物等に用いられる遊離基発生剤(光照射により遊離基を発生される化合物)を加えることができる。遊離基発生剤としては、芳香族ケトン類(例えばベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-メトキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-メトキシ、3,3'-ジメチルベンゾフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、4-ジメチルアミノアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリホリノプロパノン-1-アセトフェノン、ベンジル)、環状芳香族ケトン類(例えば、フルオレノン、アントロン、キサントン、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、アクリドン、N-エチルアクリドン、ベンゾアントロン)、キノン類(例えば、ベンゾキノン、2,3,5-トリメチル-6-プロモベンゾキノン、2,6-ジ-n

ーデシルベンゾキノ、1, 4-ナフトキノ、2-イソプロポキシ-1, 4-ナフトキノ、1, 2-ナフトキノ、アントラキノ、2-クロルーアントラキノ、2-メチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ、フェナントラキノ)、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類(例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、 $\alpha$ -メチロールベンゾインメチルエーテル)、芳香族多環炭化水素類(例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン)、アゾ化合物(例えば、アゾビスイソブチロニトリル、 $\alpha$ -アゾ-1-シクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスバレロニトリル)、有機ジスルフィド類(例えば、チウラムジスルフィド)、アシルオキシムエステル類(例えば、ベンジル- $(\alpha$ -エトキシカルボニル)- $\alpha$ -モノオキシム)が挙げられる。

添加する量は、ジアゾニウム化合物1重量部に対して、遊離基発生剤を0.01~5重量部が好ましい。更に好ましくは0.1~1重量部の範囲である。

ジアゾニウム塩と共に該遊離基発生剤をマイクロカプセルの芯物質として内包することにより前述の光定着後の地肌部の黄着色を軽減することができる。

本発明の感熱記録材料には、光定着後の地肌部の黄着色を軽減する目的でエチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物(以下、ビニルモノマーと呼ぶ)を用いることができる。ビニルモノマーとは、その化学構造中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合(ビニル基、ビニリデン基等)を有する化合物であつて、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体および他のオリゴマーそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつものである。それらの例としては不飽和カルボン酸およびその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等があげられる。

ビニルモノマーはジアゾ化合物1重量部に対して0.2~20重量部の割合いで用いる。好ましくは1~10重量部の割合である。

ビニルモノマーはジアゾ化合物と共にマイクロカプセルの芯物質に含有して用いるが、このとき芯物質の溶媒(もしくは分散媒)として用いられる有機溶媒の1部または全部をビニルモノマーに替えることができるが、芯物質を硬化させる程添加する必要はない。

本発明の感熱記録材料においてジアゾ化合物を芯物質として含有する場合、マイクロカプセルの外にカップリング反応失活剤を含有させることによって、水相に存在するジアゾ化合物及び不完全なカプセル内のジアゾ化合物(すなわち、カプセル壁によつて完全にはブロックされていないジアゾ化合物)とカップリング反応失活剤とが反応し、ジアゾ化合物がカップリング反応(発色反応)能力を失わせ、カブリを防止することができる。

カップリング反応失活剤としては、ジアゾ化合物を溶解した溶液の着色を減少させる物質であればよく、ジアゾ化合物を水あるいは有機溶媒に溶解しておいて、これに水あるいは有機溶媒に溶解した他の化合物を加えてジアゾ化合物の色の変化を見ることによつて選択できる。

具体的には、ハイドロキノ、重亜硫酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、次亜リン酸、塩化第1錫、ホルマリン等が挙げられる。この他にK. H. Sawnders著「The Aromatic Diazo-Compounds and Their Technical Applications」M. C., M. A. (Cantab.)

B. Sc. (London) 1949年発行、105頁~306頁に記載のものからも選ぶことができる。

カップリング反応失活剤は、好ましくは失活剤自体が着色の少ないものであり、副作用の少ないものである。更に好ましくは水溶性の物質である。

カップリング反応失活剤は、ジアゾ化合物の熱発色反応を阻害しない程度に用いられるが、通常ジアゾ化合物1モルに対して失活剤を0.01モル乃至2モルの範囲で用いられる。更に好ましくは0.02モル乃至1モルの範囲で用いられる。

本発明のカップリング反応失活剤は、溶媒に溶かした後ジアゾ化合物を含んだマイクロカプセルを分散した液、あるいはカップリング剤あるいは塩基性物質を分散した液あるいは、これらの混合液に加えることによつて用いられる。好ましくは、失活剤を水溶液にして用いる。

本発明の感熱記録材料には熱ヘッドに対するステイツキングの防止や筆記性を改良する目的で、シリカ、硫酸バリウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム等の顔料や、スチレンビーズ、尿素-メラミン樹脂等の微粉末を使用することができる。

また同様に、ステイツキング防止のために金属石けん類も使用することができる。これらの使用量としては0.2~7g/m<sup>2</sup>である。

更に本発明の感熱記録材料には、熱記録濃度を上げるために熱融解性物質を用いることができる。熱融解性物質としては常温では固体で、サーマルヘッドによる加熱で融解する融点50~150℃の物質であり、ジアゾ化合物、カップリング成分あるいは塩基性物質を溶かす物質である。熱融解性物質は0.1~10 $\mu$ の粒子状に分散して、固形分0.2~7g/m<sup>2</sup>の量で使用される。熱融解性物質の具体例としては、脂肪酸アミド、N置換脂肪酸アミド、ケトン化合物、尿素化合物、エステル等が挙げられる。

本発明の感熱記録材料には適当なバインダーを用いて塗工することができる。

バインダーとしてはポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アラビヤゴム、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、カゼイン、スチレン-ブタジエンラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンラテックス、ポリ酢

酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、の各種エマルジョンを用いることができる。使用量は固形分0.5~5 g/m<sup>2</sup>である。

本発明では以上の素材の他に酸安定剤としてクエン酸、酒石酸、シユウ酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸、を添加することができる。

本発明の感熱記録材料は、ジアゾ化合物、カップリング成分、の主成分及び塩基性物質やその他の添加物を含有した塗布液を作り、紙や合成樹脂フィルム等の支持体の上にバー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布等の塗布法により塗布乾燥して固形分2.5~25 g/m<sup>2</sup>の感熱層を設ける。また別な方法としてカップリング成分、の主成分及び塩基性物質やその他の添加物をマイクロカプセルの芯物質として添加するか、あるいは固体分散するか、あるいは水溶液として溶解した後混合して塗布液を作り、支持体上に塗布、乾燥して固形分2~10 g/m<sup>2</sup>のプレコート層を設け、更にその上に主成分であるジアゾ化合物とその他の添加物をマイ

ステキヒトサイズ度

$$\frac{\text{(メートル坪量)}^2}{\geq 3 \times 10^{-3}}$$

かつ、ベツク平滑度90秒以上の紙が有利である。

また特開昭58-136492号に記載の光学的表面粗さが8μ以下、かつ厚みが40~75μの紙、特開昭58-69091号記載の密度0.9 g/cm<sup>3</sup>以下でかつ光学的接触率が15%以上の紙、特開昭58-69097号に記載のカナダ標準水度(JIS P8121)

で4000以上に叩解処理したバルブより抄造し、塗布液のしみ込みを防止した紙、特開昭58-65695号に記載の、ヤンキーマシンにより抄造された原紙の光沢面を塗布面とし発色濃度及び解像力を改良するもの、特開昭59-35985号に記載の、原紙にコロナ放置処理を施し、塗布適性を改良した紙等も本発明に用いられ、良好な結果を与える。これらの他通常の感熱記録紙の分野で用いられる支持体はいずれも本発明の支持体として使用することができる。

本発明の感熱記録材料は、高速記録の要求されるファクシミリや電子計算機のプリンター用紙として用いることができ、しかも加熱印字後、露光して未反応のジアゾ化合物を分解させることにより定着することができる。この他に熱現像型複写紙としても用いることができる。

#### 「実施例」

以下に実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。なお添加量を示す「部」は「重量部」を表わす。

#### 「発明の実施例」

##### 実施例1

下記ジアゾ化合物3.45部及びキシリレンジイソシア

クロカプセルの芯物質として添加するか、あるいは固体分散するかあるいは水溶液として溶解した後混合して作った塗布液を塗布、乾燥して固形分1~15 g/m<sup>2</sup>の塗布層を設けた積層型にすることも可能である。積層型の感熱記録材料は積層の順序が前記の積層が逆のものも可能であり、塗布方法としては積層の逐次塗布あるいは同時塗布も可能である。この積層型の感熱記録材料は特に長期の生保存性に優れた性能が得られる。

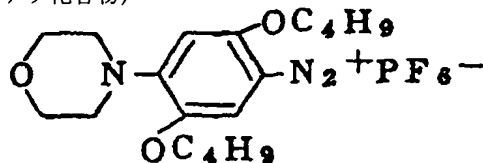
また支持体の上に特願昭59-177669号明細書等に記載した中間層を設けた後感熱層を塗布することもできる。

支持体に用いられる紙としてはアルキルケテンダイマー等の中性サイズ剤によりサイジングされた熱抽出pH6~9の中性紙(特開昭55-14281号記載のもの)を用いると経時保存性の点で有利である。

また紙への塗液の浸透を防ぎ、また、記録熱ヘッドと感熱記録層との接触をよくするには、特開昭57-116687号に記載の、

ネートとトリメチロールプロパンの(3:1)付加物18部をリン酸トリクレジル24部と酢酸エチル5部の混合溶媒に添加し、溶解した。このジアゾ化合物の溶液を、ポリビニルアルコール5.2部が水58部に溶解されている水溶液に混合し、20℃で乳化分散し、平均粒径2.5μの乳化液を得た。得られた乳化液に水100部を加え、攪はんしながら60℃に加温し、2時間後にジアゾ化合物を芯物質に含有したカプセル液を得た。

(ジアゾ化合物)



次に、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド10部とトリフェニルグアニジン10部を5%ポリビニルアルコール水溶液100部に加えてサンドミルで約24時間分散し、平均粒径3μのカップリング成分とトリフェニルグアニジンの分散物を得た。

更にp-エチルベンゼンスルホンアミド20部を4%ポリビニルアルコール水溶液100部、水100部を加えてペイントシエーカーで2時間分散し平均粒径3μのp-エチルベンゼンスルホンアミドの分散液を得た。

以上のようにして得られたジアゾ化合物のカプセル液50部にカップリング成分と、トリフェニルグアニジンの分散物24部、p-エチルベンゼンスルホンアミドの分

散物28部を加えて塗布液とした。この塗布液を平滑な上質紙(50g/m<sup>2</sup>)にコーティングバーを用いて乾燥重量10g/m<sup>2</sup>になるように塗布し25℃30分間乾燥し、感熱材料を得た。

#### 実施例2

実施例1のp-エチルベンゼンスルホンアミドの代りにp-メトキシベンゼンスルホンアミドを用いたほかは、実施例1と同様にして感熱記録材料を得た。

#### 実施例3

実施例1のp-エチルベンゼンスルホンアミドの代りにp-(2-クロロエトキシ)ベンゼンスルホンアミドを用いたほかは、実施例1と同様にして感熱記録材料を得た。

#### 実施例4

実施例1のp-エチルベンゼンスルホンアミドの代りにp-オクチルベンゼンスルホンアミドを用いたほかは、実施例1と同様にして感熱記録材料を得た。

#### 比較例1

実施例1のp-エチルベンゼンスルホンアミドの代わりにp-トルエンスルホンアミドを用いたほかは、実施例1と同様にして感熱記録材料を得た。

#### (試験方法)

得られた感熱記録材料にGIIIモードサーマルプリンター(ハイファックス700;日立製作所(株)製)を用いて熱記録し、次にリコピースーパードライ100(リコー(株)製)を用いて全面露光して、定着した。得られた記録画像をマクベス反射濃度計によりブルー濃度を測定した。又、同じく地肌部の黄色濃度を測定した。それらの結果を第1表に示す。一方、定着部分に対し再度熱記録を行ったところいずれも画像記録されず定着されていることが確認された。

次に、生保存性をみるために、感熱記録材料の地肌濃度(カブリ)と、更に感熱記録材料を40℃、相対湿度90%RHの条件で暗所に24時間保存し、強制劣化テス

トを行った後のカブリをマクベス反射濃度計で測定し、カブリの変化をみた。

次に、熱記録後の長期保存による発色部分の光学濃度の低下を調べるために、感熱記録材料の記録画像を、60℃の条件で暗所に16時間保存し、強制劣化テストを行なった後の記録画像の濃度の低下の度合を評価した。それらの結果を第1表に示す。

第 1 表

熱記録材料	試験結果			
	画像濃度	地肌部黄色濃度	強制劣化テスト後の地肌部黄色濃度	強制劣化テスト後の記録画像濃度の低下
実施例1	1.23	0.09	1.10	○
実施例2	1.23	0.09	1.10	○
実施例3	1.17	0.09	1.10	○
実施例4	1.15	0.09	1.10	△
比較例1	1.21	0.09	1.10	×

#### 強制劣化テスト後の記録画像濃度の低下

○ 初期濃度に対するテスト後の濃度低下は5%以内であった。

△ 初期濃度に対するテスト後の濃度低下は5%~10%であった。

× 初期濃度に対するテスト後の濃度低下は10%~20%であった。